

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-058586

(43)Date of publication of application : 26.02.2004

(51)Int.Cl.

B29C 61/06  
C08J 5/18  
C08L 67/00  
// B29K 67:00  
B29K105:02  
B29L 7:00

(21)Application number : 2002-223076

(71)Applicant : MITSUBISHI PLASTICS IND LTD

(22)Date of filing : 31.07.2002

(72)Inventor : YOSHIGA NORIO

(54) POLYLACTIC ACID HEAT-SHRINKABLE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a heat-shrinkable film comprising a polylactic acid polymer as a main component, having an enough sealing strength of a fusion seal part, and exhibiting a good shrinking finish.

SOLUTION: A polylactic acid resin composition comprising 100 pts.mass polylactic acid polymer, 10-100 pts.mass polyester resin selected from aliphatic polyesters, aliphatic polyester copolymers and araliphatic polyesters and with a glass transition point Tg of  $\leq 0^{\circ}$  C, and/or 5-100 pts.mass plasticizer, is used.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-58586

(P2004-58586A)

(43) 公開日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
B 2 9 C 61/06	B 2 9 C 61/06	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C 0 8 J 5/18 C F D	4 F 2 1 0
C 0 8 L 67/00	C 0 8 L 67/00 Z B P	4 J 0 0 2
// B 2 9 K 67:00	B 2 9 K 67:00	
B 2 9 K 105:02	B 2 9 K 105:02	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-223076 (P2002-223076)	(71) 出願人	000006172
(22) 出願日	平成14年7月31日 (2002.7.31)		三菱樹脂株式会社
			東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
		(74) 代理人	100074206
			弁理士 鎌田 文二
		(74) 代理人	100084858
			弁理士 東尾 正博
		(74) 代理人	100087538
			弁理士 鳥居 和久
		(72) 発明者	吉賀 法夫
			滋賀県長浜市三ッ矢町5番8号 三菱樹脂
			株式会社長浜工場内
		Fターム(参考)	4F071 AA43 AA81 AA86 AC10 AE04
			AF20Y AF24 AF59Y AF61Y AH04
			BA01 BB06 BC01
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸系熱収縮性フィルム

(57) 【要約】

【課題】 ポリ乳酸系重合体を主成分とし、十分な溶断シール部のシール強度を有し、かつ、収縮仕上りの良好な熱収縮フィルムを得ることを目的とする。

【解決手段】 ポリ乳酸系重合体100質量部、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリエステル共重合体及び芳香族脂肪族ポリエステルから選ばれる、ガラス転移点T<sub>g</sub>が0℃以下であるポリエステル樹脂10～100質量部、及び／又は可塑剤5～100質量部を含有するポリ乳酸系樹脂組成物を用いる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ポリ乳酸系重合体 100 質量部、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリエステル共重合体及び芳香族脂肪族ポリエステルから選ばれる、ガラス転移点  $T_g$  が  $0^{\circ}\text{C}$  以下であるポリエステル樹脂 10～100 質量部、及び／又は可塑剤 5～100 質量部を含有するポリ乳酸系樹脂組成物からなるポリ乳酸系熱収縮性フィルム。

## 【請求項 2】

$23^{\circ}\text{C}$  での引張り弾性率が、 $3500\text{MPa}$  以下であり、溶断シール部のシール強度が、 $5\text{N}/15\text{mm}$  幅以上であり、 $100^{\circ}\text{C}$ 、10 秒間での熱収縮率が、 $10\%$ ～ $60\%$  である請求項 1 に記載のポリ乳酸系熱収縮性フィルム。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載のポリ乳酸系熱収縮性フィルムを用いた収縮包装体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

この発明は、ポリ乳酸系重合体を主成分とした熱収縮性を有するフィルム状物に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

包装業界において、従来から二軸方向に熱収縮するいわゆる熱収縮性フィルムが、商品の包装用として使用されている。例えば、楕円ボトル、丸筒、チューブ等の化粧品容器の包装、納豆やプリン等の容器を 2～4 個ほど紙製の台紙上に並べての集合包装、乾電池等の集合包装等が挙げられる。

## 【0003】

これらの熱収縮性フィルムに用いられる材質としては、ポリプロピレン、電子照射されたポリエチレン、塩化ビニル樹脂等のフィルムが知られ、産業界で広く利用され、消費されている。しかし、これらのフィルムは自然環境下に棄却されると、その安定性のため分解されことなく残留し、景観を損ない、魚、野鳥等の生活環境を汚染する等の問題を引き起こす一因となっている。

## 【0004】

これに対し、これらの環境上の問題を生じない、環境下で分解の生じる生分解性重合体からなる材料について、多くの研究や開発が行なわれている。その生分解性重合体の例として、ポリ乳酸があげられる。このポリ乳酸は、土壌中において自然に加水分解が進行し、土中に原形が残らず、ついで微生物により無害な分解物となることが知られている。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記ポリ乳酸は、素材が本来有する剛性と熱ヒートシール性のため、これを熱収縮性フィルムに

して、商品を収縮包装しても、溶断シール部から破断する場合や、収縮後の袋状の四隅に生じる角状個所が固くなって、人体にキズを付ける場合があり、熱収縮性フィルムとしては、実用に供し難いものであった。

## 【0006】

そこで、この発明は、ポリ乳酸系重合体を主成分とし、十分な溶断シール部のシール強度を有し、かつ、収縮仕上りの良好な熱収縮フィルムを得ることを目的とする。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

この発明は、ポリ乳酸系重合体 100 質量部、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリエステル共重合体及び芳香族脂肪族ポリエステルから選ばれる、ガラス転移点  $T_g$  が  $0^{\circ}\text{C}$  以下であるポリエステル樹脂 10～100 質量部、及び／又は可塑剤 5～100 質量部を含有するポリ乳酸系樹脂組成物からなるポリ乳酸系熱収縮性フィルムを用いることにより、上記の課題を解決したのである。

## 【0008】

所定のポリ乳酸系重合体及びポリエステル樹脂を含有するポリ乳酸系樹脂組成物を用いるので、十分な溶断シール部のシール強度を有し、かつ、収縮仕上りの良好な熱収縮フィルムを得ることができる。

## 【0009】

## 【発明の実施の形態】

以下、この発明の実施形態を説明する。

この発明にかかるポリ乳酸系熱収縮性フィルムは、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリエステル共重合体及び芳香族脂肪族ポリエステルから選ばれるポリエステル樹脂、ポリ乳酸系重合体、及び／又は可塑剤を含有するポリ乳酸系樹脂組成物からなる。なお、この発明において、「脂肪族」は脂環族を含む概念である。

## 【0010】

上記ポリ乳酸系重合体とは、乳酸、具体的には、D-乳酸又は L-乳酸の単独重合体又はそれらの共重合体をいう。すなわち、構成単位が L-乳酸であるポリ (L-乳酸)、構造単位が D-乳酸であるポリ (D-乳酸)、さらには L-乳酸と D-乳酸の共重合体であるポリ (DL-乳酸) がある。また、これらの混合体も含まれる。

## 【0011】

上記ポリ乳酸系重合体は、縮重合法、開環重合法等、公知の方法で製造することができる。例えば、縮重合法では、D-乳酸、L-乳酸又はこれらの混合物を直接脱水縮重合して任意の組成を持つポリ乳酸が得られる。また、開環重合法では、乳酸の環状二量体であるラクチドを、必要に応じて重合調製剤等を用いながら、所定の触媒の存在下で開環重合して任意の組成を持つポリ乳酸が得られる。上記ラクチドには、L-乳酸の二量体である L-ラクチド、D-乳酸の二量体である D-ラクチド、D-乳酸と L-乳酸の二量体である DL-ラクチドがあ

り、これらを必要に応じて混合して重合することにより任意の組成、結晶性をもつポリ乳酸系重合体を得ることができる。

#### 【0012】

上記ポリ乳酸系重合体の重量平均分子量の好ましい範囲は、5万～70万であり、より好ましい範囲は、8万～40万である。上記の範囲を下回る場合は実用物性がほとんど発現されず、上回る場合には、熔融粘度が高すぎ成形加工性に劣る。

#### 【0013】

上記ポリ乳酸系重合体におけるL-乳酸とD-乳酸の組成比は、100:0～94:6又は6:94～0:100がよく、98:2～94:6又は6:94～2:98が好ましい。上記の範囲を外れると、延伸時に厚みのムラが生じやすく、綺麗に印刷ができなかったり、収縮時の収縮仕上がりが悪くなり、被包装物への巻き付けが綺麗にできない場合が生じる。

#### 【0014】

上記脂肪族ポリエステルとは、脂肪族ジカルボン酸成分及び脂肪族ジオール成分を主成分とする、生分解性を有する重合体をいい、更に上記所定の脂肪族ポリエステルは、少量共重合として下記の単位を含むことができる。

#### 【0015】

(a) 3官能基以上のカルボン酸、アルコール又はヒドロキシカルボン酸単位、

(b) 非脂肪族ジカルボン酸単位及び／又は非脂肪族ジオール単位、又は、

(c) 乳酸及び／又は乳酸以外のヒドロキシカルボン酸単位。

また、少量の鎖延長剤残基を含むことができる。

#### 【0016】

上記の所定の脂肪族ポリエステルを調整するには、直接法、間接法等公知の方法を採用することができる。例えば、直接法は、脂肪族カルボン酸成分と脂肪族アルコール成分を、これらの成分中に含まれる、あるいは重合中に発生する水分を除去しながら、直接重合して高分子量物を得る方法である。間接法は、オリゴマー程度に重合した後、上記ポリ乳酸系重合体の場合と同様、少量の鎖延長剤を使用して高分子量化する間接的な製造方法である。

#### 【0017】

上記脂肪族カルボン酸成分としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸、又はこれらの無水物や誘導体があげられる。

#### 【0018】

また、脂肪族アルコール成分としては、エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール等の脂肪族ジオー

ル、又はこれらの誘導体があげられる。

#### 【0019】

上記の脂肪族カルボン酸成分及び脂肪族アルコール成分のいずれも、炭素数2～10のアルキレン基又はシクロアルキレン基を持つ、2官能性化合物を主成分とするものが好ましい。

また、これらカルボン酸成分あるいはアルコール成分のいずれも、2種類以上用いても構わない。

#### 【0020】

10 上記の要件を満たす脂肪族ポリエステル共重合体としては、下記の(Ⅰ)式で表される脂肪族オキシカルボン酸単位を含有すると共に、(ⅠⅠ)式で表される脂肪族または脂環式ジオール単位、及び／又は(ⅠⅠⅠ)式で表される脂肪族ジカルボン酸単位を含有し、生分解性を有する共重合体が用いられる。

#### 【0021】

(Ⅰ)  $-O-R_1-CO-$

式中、 $R_1$ は2価の脂肪族炭化水素基を示す。

(ⅠⅠ)  $-O-R_2-O-$

20 式中、 $R_2$ は2価の脂肪族炭化水素基または2価の脂環式炭化水素基を示す。

(ⅠⅠⅠ)  $-OC-R_3-CO-$

式中、 $R_3$ は直接結合または2価の脂肪族炭化水素基を示す。

#### 【0022】

上記(Ⅰ)式の脂肪族オキシカルボン酸単位に相当する脂肪族オキシカルボン酸としては、分子中に1個の水酸基とカルボン酸基を有する脂肪族化合物であれば特に限定されるものではなく、この分子中に1個の水酸基とカルボン酸基を有する脂肪族化合物として、下記(Ⅰ-1)式で示される脂肪族オキシカルボン酸を用いると、重合反応性向上効果が認められる点で特に好ましい。

#### 【0023】

(Ⅰ-1)  $HO-R_1-COOH$

式中、 $R_1$ は2価の脂肪族炭化水素基で表わされるものをいう。

#### 【0024】

40 上記(Ⅰ-1)式で示される脂肪族オキシカルボン酸の具体例としては、乳酸、グリコール酸、2-ヒドロキシ-n-酪酸、2-ヒドロキシカプロン酸、2-ヒドロキシ3, 3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸、2-ヒドロキシイソカプロン酸、あるいはこれらの混合物が挙げられる。これらに光学異性体が存在する場合には、D体、L体、またはラセミ体のいずれでもよく、形態としては固体、液体、または水溶液であってもよい。これらの中で好ましいのは、乳酸またはグリコール酸であり、特に好ましいのは、使用時の重合速度の増大が特に顕著で、かつ入手の容易な乳酸またはグリコール酸である。形態は、30～95%の水溶液のものが容易に入手することができるので好ましい。これら脂肪族

オキシカルボン酸は単独でも、二種以上の混合物として使用することもできる。

#### 【0025】

上記(ⅠⅠ)式の脂肪族または脂環式ジオール単位を含有するジオールとしては、特に限定されないが、下記(ⅠⅠ-1)式で示される脂肪族ジオール又は脂環式ジオールがあげられる。

#### 【0026】



式中、 $R_2$ は、2価の脂肪族炭化水素基又は2価の脂環式炭化水素基を有するジオールを示す。好ましい上記2価の脂肪族炭化水素基としては、 $R_2$ が下記(ⅠⅠ-2)式で表される脂肪族炭化水素基が挙げられる。

#### 【0027】



式中、 $n$ は2～10の整数を示す。中でも特に好ましいのは、 $n$ が2～6の脂肪族炭化水素基である。

#### 【0028】

また、好ましい2価の脂環式炭化水素基としては、上記式の $R_2$ が炭素数3～10の脂環式炭化水素基であり、中でも特に好ましいのは4～6の2価の脂環式炭化水素基である。

#### 【0029】

上記(ⅠⅠ-1)式で表される脂肪族ジオール又は脂環式ジオールの具体例としては、エチレングリコール、トリメチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノールが好適に挙げられる。得られる共重合体の物性の面から、特に1, 4-ブタンジオールであることが好ましい。これらは単独でも、二種以上の混合物として使用することもできる。

#### 【0030】

上記(ⅠⅠⅠ)式の脂肪族ジカルボン酸単位に相当する脂肪族ジカルボン酸又はその誘導体としては、下記(ⅠⅠⅠ-1)式で表される脂肪族ジカルボン酸又はその誘導体、又はそれらの炭素数1～4の低級アルコールエステル、例えばジメチルエステル等、若しくはそれらの酸無水物があげられる。

#### 【0031】



式中、 $R_3$ は直接結合、又は2価の脂肪族炭化水素基を示し、好ましくは、 $-(CH_2)_m-$ (但し、 $m$ は0又は1～10の整数、好ましくは0または1～6の整数を示す。)があげられる。

#### 【0032】

上記(ⅠⅠⅠ-1)式で示される脂肪族ジカルボン酸又はその誘導体の具体例としては、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、

及びそれらの低級アルコールエステル、無水コハク酸、無水アジピン酸等が挙げられる。これらの中でも、得られる脂肪族ポリエステル共重合体の物性の面から、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸またはこれらの無水物、又はこれらの低級アルコールエステルが好ましく、特にコハク酸、無水コハク酸、またはこれらの混合物が好ましい。これらは単独でも2種以上混合して使用することもできる。

#### 【0033】

10 上記の脂肪族ポリエステル共重合体の含有比は、(Ⅰ)式で表される脂肪族オキシカルボン酸単位が0.02～30モル%であり、他の構成成分である(ⅠⅠ)式で表される脂肪族または脂環式ジオール単位、及び(ⅠⅠⅠ)式で表される脂肪族ジカルボン酸単位は70～99.98モル%である。(Ⅰ)式で示される単位が0.02モル%より少ないと、ポリ乳酸系重合体との相溶性に劣り、透明性が劣化する。一方、30モル%より多いと、結晶性が失われ、成形性が劣る。

#### 【0034】

20 (ⅠⅠ)式で表される脂肪族または脂環式ジオール単位、及び(ⅠⅠⅠ)式で表される脂肪族ジカルボン酸単位の含有比は、特に限定されないが、総モル比で(Ⅰ)/(ⅠⅠ)/(ⅠⅠⅠ)=0.02～30/35～49.99/35～49.99が好ましい。

#### 【0035】

上記脂肪族ポリエステル共重合体の数平均分子量は、1万～20万がよく、3万～20万が好ましい。1万より少ないと、衝撃性等の実用物性が劣化する。一方、20万より多いと、粘度が高くなり成形加工性が劣化する。

#### 【0036】

30 上記脂肪族ポリエステル共重合体は、単独の共重合体を用いてもよいが、2種類以上の脂肪族ポリエステル共重合体をブレンドすることもできる。

#### 【0037】

上記芳香族脂肪族ポリエステルとは、脂肪族ジカルボン酸成分、芳香族ジカルボン酸成分及び脂肪族ジオール成分からなる、生分解性を有する重合体をいう。

#### 【0038】

40 脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとからなる脂肪族ポリエステルは、一般的に生分解性を有することが知られているが、芳香族脂肪族ポリエステルにおいて生分解性を発現させるためには、芳香環の合間に脂肪族鎖が存在することが必要である。そのため、この発明に用いられる芳香族脂肪族ポリエステル中の芳香族ジカルボン酸成分と脂肪族ジカルボン酸との合計量に対する芳香族ジカルボン酸成分の量は、50モル%以下にすることが好ましい。

#### 【0039】

50 芳香族ジカルボン酸成分としては、イソフタル酸、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等が挙げら

れ、脂肪族ジカルボン酸成分や脂肪族ジオールとして  
は、上記に記載したものと同様のものが例としてあげら  
れる。なお、芳香族ジカルボン酸成分、脂肪族ジカルボ  
ン酸成分あるいは脂肪族ジオール成分は、それぞれ2種  
類以上を用いることもできる。

#### 【0040】

この発明において、最も好適に用いられる芳香族ジカル  
ボン酸成分はテレフタル酸であり、脂肪族ジカルボン酸  
成分はアジピン酸であり、脂肪族ジオール成分は1, 4  
-ブタンジオールである。

#### 【0041】

また、上記生分解性脂肪族ポリエステル、芳香族脂肪族  
ポリエステルの重量平均分子量の好ましい範囲は、2万  
～30万であり、より好ましい範囲は、5万～28万が  
好ましい。2万より小さいと、満足する強度が得難い。  
一方、30万より大きいと、成形加工が行い難くなる。

#### 【0042】

上記ポリ乳酸系重合体に対する上記ポリエステル樹脂の  
混合量は、ポリ乳酸系重合体100質量部に対して10  
～100質量部である。10質量部未満だと、溶断シー  
ル強度を満足することが出来ない。100質量部を越え  
ると、延伸する際に均一な延伸ができなくなる場合があ  
る。そのため、厚みムラを生じやすく、収縮時の収縮仕  
上がりが悪くなる場合がある。

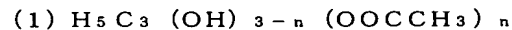
#### 【0043】

上記ポリエステル樹脂のガラス転移点 $T_g$ は、0℃以下  
である。0℃より高いと、収縮後、包装体の端部に生じ  
る角が固くなり、感触が劣るさらには手を切る等の、不  
具合を生じやすい。なお、上記ポリエステル樹脂は、通  
常、 $T_g$ が-100℃以上のものが使用される。

#### 【0044】

上記可塑剤は、ポリ乳酸系重合体を軟質化させるために  
用いられるものであり、この発明の他の条件を満たすも  
のが適宜選ばれるが、相溶性や生分解性の観点から、下  
記(1)～(9)に示される化合物から選ばれる少なく  
とも1種類が好ましい。

#### 【0045】



(但し、 $0 < n \leq 3$ )

これは、グリセリンのモノー、又はジー、又はトリアセ  
テートであり、これらの混合物でも構わないが、 $n$ は3  
に近い方がより好ましい。

(2) グリセリンアルキレート (アルキル基は炭素数2  
～20、水酸基の残基があってもよい)

例えば、グリセリントリプロピオネート、グリセリント  
リブチレート等があげられる。

#### 【0046】

(3) エチレングリコールアルキレート (アルキル基は  
炭素数1～20、水酸基の残基があってもよい)

例えば、エチレングリコールジアセテート等があげられ

る。

(4) エチレン繰返し単位が5以下のポリエチレング  
リコールアルキレート (アルキル基は炭素数1～20、  
水酸基の残基があってもよい)

例えば、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチ  
レングリコールジアセテート等があげられる。

#### 【0047】

(5) 脂肪族モノカルボン酸アルキルエステル (アルキ  
ル基は炭素数1～20) 例えば、ステアリン酸ブチル等  
があげられる。

10

(6) 脂肪族ジカルボン酸アルキルエステル (アルキル  
基は炭素数1～20、カルボキシル基の残基があっても  
よい)

例えば、ジ(2-エチルヘキシル)アジペート、ジ(2-  
エチルヘキシル)アゼレート等があげられる。

#### 【0048】

(7) 脂肪族トリカルボン酸アルキルエステル (アルキ  
ル基は炭素数1～20、カルボキシル基の残基があつて  
もよい)

20

例えば、クエン酸トリメチルエステル等があげられる。

(8) 重量平均分子量2万以下の低分子量脂肪族ポリエ  
ステル

例えば、コハク酸とエチレングリコール/プロピレング  
リコール縮合体 (大日本インキ (株) 商品名: ポリサ  
イザー) 等があげられる。

#### 【0049】

(9) 天然油脂及びそれらの誘導体  
例えば、大豆油、エポキシ化大豆油、ひまし油、桐油、  
なたね油等があげられる。

#### 【0049】

30

上記ポリ乳酸系樹脂組成物中の乳酸系重合体と可塑剤と  
の混合割合はポリ乳酸系重合体100質量部に対し、可  
塑剤を5～100質量部がよく、10～60が好まし  
い。可塑剤の量がかかる範囲外では、軟質フィルムとし  
て好適な特性が付与されない場合がある。特に、過少の  
場合は軟質化そのものが進まず、過多の場合は、溶融押  
出時に粘度が下がりますという問題が生じる場合がある。

#### 【0050】

次に、この発明にかかるポリ乳酸系熱収縮性フィルムの  
製膜方法について説明する。

40

まず、上記ポリ乳酸系重合体と上記ポリエステル樹脂を  
混合する方法としては、フィルムを作製する際に、1つ  
の押出機にそれぞれの原料を所定量ずつ投入する方法  
や、上記の各原料を一旦ストランド形状に押し出してペ  
レットを作製した後、この各原料を所定量ずつ1つの押  
出機に投入する方法がある。

#### 【0051】

また、上記のポリ乳酸系重合体と可塑剤とを均一に混合  
させる方法や、上記ポリ乳酸系重合体、上記ポリエステ  
ル樹脂、及び上記可塑剤とを均一に混合させる方法とし

50

ては、後者の方が好ましい。なお、上記のいずれの場合も、上記各原料は、十分に乾燥し、水分を除去した後、押出機に供与するのが好ましい。

#### 【0052】

上記押出機に投入された上記各原料は、熔融され、押し出されてフィルム状に成形される。このとき、上記ポリ乳酸系重合体と上記ポリエステル樹脂との混合物、上記ポリ乳酸系重合体と上記可塑剤との混合物、又は上記ポリ乳酸系重合体、上記ポリエステル樹脂及び上記可塑剤の混合物の熔融押出温度は、上記ポリ乳酸系重合体中のL-乳酸構造とD-乳酸構造の組成比、使用する上記ポリエステル樹脂の融点、混合比率、及び、上記ポリ乳酸系重合体と上記ポリエステル樹脂の加熱による分解による分子量の低下を考慮して、適宜選択する。通常、180～250℃の温度範囲が選択される。

#### 【0053】

フィルム状に熔融成形されたポリ乳酸系樹脂組成物は、回転するキャストリングドラム（冷却ドラム）に接触させて冷却するのが好ましい。使用されるポリ乳酸系樹脂組成物中の樹脂の性質と割合にもよるが、キャストリングドラムの温度は60℃以下が適当である。これより高いとポリマーがキャストリングドラムに粘着し、引き取れない場合が生じる。また、ポリ乳酸部分の結晶化が促進されて、球晶が発達して延伸できなくなるため、60℃以下に設定して急冷し、ポリ乳酸部分を実質上非晶性にすることが好ましい。

#### 【0054】

得られたフィルムは二方向に延伸される。フィルムの延伸倍率は、例えば、横（幅）方向の延伸倍率は1.5～5倍の範囲で、縦（長手）方向の延伸倍率は1.01～5倍の範囲で、延伸温度は40℃～90℃の範囲で適宜選択することができる。延伸工程は、シートを周速差のある2個のロール間で延伸するロール延伸、及び／又は、テンターを用いクリップでシートを把持しながらクリップ列の列間隔を拡大させて延伸するテンター延伸によって行われる。二軸に延伸する方法は、特に限定されるものではなく、同時あるいは逐次延伸法、どちらでも構わない。

#### 【0055】

この発明によって得られるポリ乳酸系熱収縮フィルムの引張り弾性率は、温度23℃、相対湿度50%下で、5mm幅、長さ300mmの短冊状に切り出したサンプルを、チャック間250mm、引張速度5mm/minで引張試験を行い、降伏点強度の1/2の強度とひずみを求めることにより算出することができる。この引張り弾性率は、3500MPa以下が好ましい。3500MPa以下だと、溶断シール部や、収縮包装に使用する際に包装体の端部に生じることのある角が硬くなりすぎ、取り扱い時に怪我をし易い。

#### 【0056】

上記得られるポリ乳酸系熱収縮フィルムの収縮率は、100℃、10秒間において、10～60%であることが好ましく、15～55%がより好ましい。収縮率が10%未満だと、収縮包装体に対して、収縮不足となり、タイト感にける収縮仕上がりとなりやすい。一方、収縮率が60%を超えると、四隅に収縮だまりになり、ごわごわとなり収縮仕上がりに劣るものとなりやすい。

#### 【0057】

また、得られるポリ乳酸系熱収縮フィルムを溶断シール機で、シールしたシール部のシール強度は、500mm/minの引張速度で測定した場合において、5N/15mm幅以上が好ましい。5N/15mm幅未満だと、収縮包装した包装体の輸送時に振動にてシール部分から破れるという現象が起こるので好ましくない。

#### 【0058】

この発明によって得られるポリ乳酸系熱収縮フィルムは、包装用として使用することができる。

#### 【0059】

##### 【実施例】

以下に実施例を示すが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。なお、実施例及び比較例に示す測定、評価は、次に示すような条件で行った。

#### 【0060】

##### （測定方法）

##### （1）引張弾性率

東洋精機テンシロンII型引張試験機を用いて、温度23℃、相対湿度50%下で測定を行った。フィルムを5mm幅、長さ300mmの短冊状に切り出し、チャック間250mm、引張速度5mm/minで引張試験を行い、降伏点強度の1/2の強度とひずみを求めて算出した。値が低いほど柔軟なフィルムであることがわかる。

#### 【0061】

##### （2）収縮率

シート状物のサンプルを、試験方向を長手方向（MD）として140mm×10mmに切り出し、長手方向（MD）に100mm間の評線を入れ、100℃のグリセリン浴に10秒浸漬した後、その評線間の寸法を計り、次式にしたがってMD収縮率を算出した。

$$\text{収縮率 (\%)} = \{ (\text{収縮前の寸法}) - (\text{収縮後の寸法}) \} / (\text{収縮前の寸法}) \times 100$$

なお、サンプルの幅方向（TD）の収縮率は、上記の操作において、長手方向（MD）を幅方向（TD）として行い、測定、算出した。

#### 【0062】

##### （3）溶断シール強度

ハナカタ製のL型自動包装機〔HP-10Z〕にて、溶断シール温度及び時間を設定185℃、指示195℃×1.5秒にて溶断シールを行い、溶断シール部が、中央部で試験長さ方向に垂直になるように、フィルムから15mm×100mm長さの短冊状試料を切り出して、イ

## 11

ンテスコ万能試験機205型を用いて、チャック間距離40mm、引張り速度500mm/分で引張り試験を行い、シール部が破断する応力(N/15mm)を読み取った。

## 【0063】

## (4) 落下衝撃試験

200ml入りのテトラパック製の牛乳を3箱、オーバーラップシュリンクしたものを、60cmの高さからコンクリート床に落として、溶断シール部の破壊状態を調べ、下記の基準で判断した。

○：シール部の剥がれなし

×：シール部の剥がれあり

## 【0064】

## (5) 収縮仕上がり

ハナカタ製のL型自動包装機〔HP-10Z〕にて包装した、包装体を同じくハナカタ製のシュリンクトンネル〔HT-03310〕にて115℃の熱風トンネルに×5～7秒間潜らせて収縮包装した。収縮後の仕上りを目視にて観察し、下記の基準で判断した。

## ①タイト感

○：包装体に密着している

×：包装体に密着していない部分がある

## ②角の状態

○：柔らかい

×：硬かったり、ゴワゴワしたりする。

## 【0065】

## (実施例1～3、比較例1～2)

L-乳酸：D-乳酸＝95：5の構造単位を持ち、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)が58℃、融点が150℃、重量平均分子量が20万のポリ乳酸系重合体(カーギルダウ社製：Natureworks 4050D)100重量部と、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)が-45℃で、融点(T<sub>m</sub>)94℃の生分解性脂肪族ポリエステルであるポリブチレンサクシネート/アジペート(ポリブチレンサクシネート-ポリブチレンアジペート共重合体)((株)昭和高分子社製 商品名：ビオノーレ#3003)を表1に示す割合で、混合して溶融押し出しにてペレット形状にした。

## 【0066】

得られたペレットから30mmφ単軸エクストルーダーにて、210℃でTダイより押し出し、キャストイングロールにて急冷し、厚み200μmの未延伸シートを得

## 12

た。得られた未延伸シートを長手方向(MD)に70℃で3倍に延伸した後、幅方向(TD)には、3倍の延伸をかけて、表1に示すような条件で熱処理を行い冷却した後厚さ20μmの二軸収縮フィルムを得た。得られたフィルムの引張り弾性率、加熱収縮率と、オーバーシュリンクテスト結果、及び溶断シール部のシール強度を表1に示す。

## 【0067】

## (実施例4)

- 10 実施例1で用いたポリ乳酸系重合体85重量部と、液状のアセチル化モノグリセライド(理研ビタミン製)を15重量部を、混合して溶融押し出しにてペレット形状にした。得られたペレットから30mmφ単軸エクストルーダーにて、210℃でTダイより押し出し、キャストイングロールにて急冷し、厚み200μmの未延伸シートを得た。得られた未延伸シートを長手方向(MD)に70℃で3倍に延伸した後、幅方向(TD)には、3倍の延伸をかけて、95℃で処理を行い冷却した後厚さ20μmの二軸収縮フィルムを得た。得られたフィルムの引張り弾性率、加熱収縮率と、オーバーシュリンクテスト結果、及び溶断シール部のシール強度を表1に示す。

## 【0068】

## (実施例5)

テレフタル酸21.5モル%、アジピン酸28.5モル%及び1,4-ブタンジオール50モル%からなる芳香族脂肪族ポリエステル20重量部、並びに実施例1で用いたポリ乳酸系重合体80重量部を混合して溶融押し出しにてペレット形状にした。

## 【0069】

- 30 得られたペレットから30mmφ単軸エクストルーダーにて、210℃でTダイより押し出し、キャストイングロールにて急冷し、厚み200μmの未延伸シートを得た。得られた未延伸シートを長手方向(MD)に70℃で3倍に延伸した後、幅方向(TD)には、3倍の延伸をかけて、表1に示すような条件で熱処理を行い冷却した後厚さ20μmの二軸収縮フィルムを得た。得られたフィルムの引張り弾性率、加熱収縮率と、オーバーシュリンクテスト結果、及び溶断シール部のシール強度を表1に示す。

## 40 【0070】

## 【表1】



		実施例					比較例	
		1	2	3	4	5	1	2
ポリ乳酸系樹脂組成物	ポリ乳酸系重合体 (重量部)	87	87	80	85	80	100	80
	脂肪族ポリエステル (重量部)	13	13	20	—	—	—	20
	芳香族脂肪族ポリエステル (重量部)	—	—	—	—	20	—	—
	可塑剤 (重量部)	—	—	—	15	—	—	—
フィルム成形	延伸倍率	MD (倍)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
		TD (倍)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	熱処理温度 (°C)		85	95	95	95	85	125
物性等	引張弾性率	MD (Mpa)	2549	2637	1987	1916	1789	3581
		TD (Mpa)	2667	2783	2023	1884	1863	4432
	収縮率	MD (%)	55	41	34	30	37	65
		TD (%)	60	50	42	36	46	70
	溶断シール強度 (N/15mm)		8	8	10	12	13	4
	落下衝撃試験		○	○	○	○	○	×
	収縮仕上がり	タ付感	○	○	○	○	○	×
		角の状態	○	○	○	○	○	○

## 【0071】

## 【発明の効果】

この発明によると、所定のポリ乳酸系重合体及びポリエステル樹脂を含有するポリ乳酸系樹脂組成物を用いるの

で、十分な溶断シール部のシール強度を有し、かつ、収縮仕上がりの良好な熱収縮フィルムを得ることができる。

20

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

B 2 9 L 7:00

B 2 9 L 7:00

F ターム (参考) 4F210 AA24E AE01 AG01 AH54 AR12 RA03 RC02 RG04 RG43

4J002 AE05X CF03X CF18W CF18X EH016 EH046 EH056 EH086 FD02X FD026